

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 15 MAR 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

102 59 612.3

**Anmeldetag:**

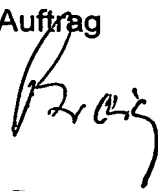
19. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:**

Wacker-Chemie GmbH, München/DE

**Bezeichnung:**Hydrophile Siloxanopolymere und Verfahren  
zu deren Herstellung**IPC:**

C 08 G, D 06 M

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 22. September 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag  
Prody

## Hydrophile Siloxancopolymere und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft hydrophile Siloxancopolymere und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

5

US-A 5,001,210 beschreibt eine Methode zur Herstellung von Polyurethanen, bei der aminofunktionelle Siloxantelechele nach Umsatz mit cyclischen Carbonaten mit Di- oder Poly-isocyanaten in die Zielprodukte überführt werden. Polyether werden in Form von Diaminopolyethern verwendet, die im Vergleich zu Polyetherdiolen und -monoolen teuer sind.

10

In EP-A 1 178 069 ist die Herstellung von Polyetherurethan-zwischenstufen beschrieben, indem Alkenylpolyether mit Diisocyanaten umgesetzt werden und an diese Silane, die hydrolyseempfindliche Gruppen tragen, addiert werden. Siloxankettenpolymere sind so nicht erhältlich.

15

Verzweigte Polyethersiloxane sind aus Chemical Abstracts 136: 38808 bekannt. Hydrogensiloxane werden mit Divinylsiloxanen und Allylpolyether gleichzeitig umgesetzt. Überschüssige Polyethermengen verbleiben ungebunden im Produktgemisch. Die Produkte werden als Textilweichmacher verwendet und sind frei von Urethan- und Harnstoffgruppen.

20

25

Es bestand die Aufgabe hydrophile Siloxancopolymere bereitzustellen, wobei die hydrophilen Segmente oder Blöcke durch organische Gruppen unterbrochen sind, die als Donoren oder Akzeptoren bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken wirken. Weiterhin bestand die Aufgabe hydrophile Siloxancopolymere bereitzustellen, die in einem einfachen Verfahren herstellbar sind und die in Wasser leicht zu dispergieren sind, insbesondere selbstdispersgierend sind, d.h. ohne Mitverwendung von Emulgatoren eine Emulsion, insbesondere

30

Microemulsion, bilden. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

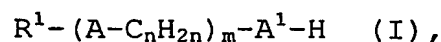
Gegenstand der Erfindung sind hydrophile Siloxanopolymere

5 herstellbar indem

in einem ersten Schritt

Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-  
gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-  
gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit

10 weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2)  
der allgemeinen Formel



15 wobei  $R^1$  einen einwertigen gegebenenfalls substituierten  
Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer  
Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,  
vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung  
aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

20 A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus  
der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- ,  
-C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest,  
vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,

25  $A^1$  einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus  
der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei  $R'$  einen einwertigen  
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet),  
vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4, bevorzugt  
2 oder 3, ist und

30 m eine ganze positive Zahl, vorzugsweise 5 bis 50, ist,  
umgesetzt werden,

und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H- $A^1$ -Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte  
(4) mit organischen Verbindungen (5) , die pro Molekül

35 mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden.

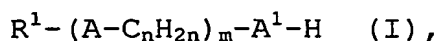
Die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere besitzen eine Viskosität von vorzugsweise 1 000 bis 100 000 000 mPa·s bei 25°C, bevorzugt 10 000 bis 10 000 000 mPa·s bei 25°C.

5

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilen Siloxancopolymeren indem in einem ersten Schritt

Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-  
 10 gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-  
 gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit  
 weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2)  
 der allgemeinen Formel

15



wobei R<sup>1</sup> einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,

20

vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- ,

-C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest,

25 vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,

A<sup>1</sup> einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR<sup>2</sup>- (wobei R<sup>2</sup> einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet), vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,

30

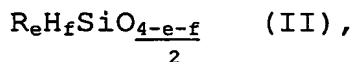
n eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4, bevorzugt 2 oder 3, ist und

m eine ganze positive Zahl, vorzugsweise 5 bis 50, ist, umgesetzt werden,

und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H-A<sup>1</sup>-Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte (4) mit organischen Verbindungen (5) , die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden.

- 5 Im ersten Verfahrensschritt werden als Organopolysiloxane (1) vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel



10

wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,

e 0, 1, 2 oder 3,

f 0, 1 oder 2

und die Summe von e+f 0, 1, 2 oder 3 ist,

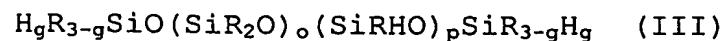
mit der Maßgabe, dass pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes

20 Wasserstoffatom, bevorzugt mindestens 2 Si-gebundene

Wasserstoffatome vorliegen, verwendet.

Bevorzugt werden als Organopolysiloxane (1) solche der allgemeinen Formel

25



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

g 0, 1 oder 2,

30 o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

mit der Maßgabe, dass pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes

Wasserstoffatom, bevorzugt mindestens zwei Si-gebundene

Wasserstoffatome, vorliegen, verwendet.

35

Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel (III) so verstanden werden, dass o Einheiten  $-(SiR_2O)-$  und p Einheiten  $-(SiRHO)-$  in beliebiger Weise im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein können.

5

Besonders bevorzugt ist g in Formel (III) 1 und p in Formel (III) 0 und es werden als Organopolysiloxane (1)  $\alpha,\omega$ -Dihydrogenpolydiorganosiloxane, insbesondere  $\alpha,\omega$ -Dihydrogenpolydimethylsiloxane, eingesetzt.

10

Die Organopolysiloxane (1) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 10 bis 1 000 mPa.s bei 25°C.

Beispiele für Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluor-isopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

Beispiele für Reste R gelten im vollen Umfang für Reste R'.

R<sup>1</sup> bedeutet vorzugsweise einen einwertigen, Kohlenwasserstoffrest mit aliphatischer C-C-Mehrfachbindung.

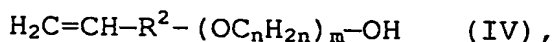
5

Beispiele für Reste R<sup>1</sup> sind Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest, und Alkynylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinylrest.

10

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R<sup>1</sup> um einen Alkenylreste, insbesondere  $\omega$ -Alkenylrest, wobei der Allylrest besonders bevorzugt ist.

15 Bevorzugt als oligomere oder polymere Verbindungen (2) sind Polyether der allgemeinen Formel



20 wobei R<sup>2</sup> ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Rest der Formel  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  oder  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  ist und n und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugte Beispiele für Polyether (2) sind solche der allgemeinen Formel



30 wobei R<sup>2</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung hat und a und b 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, mit der Maßgabe, dass die Summe a+b mindestens 1 ist, vorzugsweise 5 bis 50 ist.

Weitere Beispiele für oligomere oder polymere Verbindungen (2) sind ungesättigte Polyester, wie  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^2-[\text{O}(\text{O})\text{CC}_n\text{H}_{2n}]_m-\text{OH}$ , ungesättigte Polycarbonate, wie  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^2-[\text{OC}(\text{O})\text{OC}_n\text{H}_{2n}]_m-\text{OH}$  und ungesättigte Polyamide, wie  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^2-[\text{NHC}(\text{O})\text{C}_n\text{H}_{2n}]_m-\text{NH}_2$ ,  
5 wobei  $\text{R}^2$ ,  $n$  und  $m$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen (2) werden im ersten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 1,0 bis 4,0, bevorzugt 1,3 bis 2,5 Mol Rest  $\text{R}^1$ , der vorzugsweise ein Rest mit aliphatischer C-C-Mehrfachbindung ist, bevorzugt ein  $\omega$ -Alkenylrest ist, je  
10 Grammatom Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (1) eingesetzt.

Im ersten Verfahrensschritt werden vorzugsweise die Anlagerung  
15 von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren (3) eingesetzt. Als Katalysatoren (3) können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische  
20 Mehrfachbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B.  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-  
30 Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungs-produkten aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Cyclohexanon, Platin-Vinyl-siloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-  
35 platindichlorid, Trimethyldipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-di-chlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-



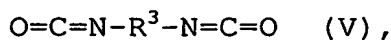
Platindichlorid, Gamma-picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid, sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das

- 5 Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin oder Ammonium-Platinkomplexe.

Der Katalysator (3) wird im ersten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je  
10 Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 2 bis 20 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane (1) und Verbindungen (2) eingesetzt.

- 15 Der erste Verfahrensschritt wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird der erste Verfahrensschritt vorzugsweise bei einer Temperatur von 60°C  
20 bis 140°C, bevorzugt 80°C bis 120°C, durchgeführt.

Im zweiten Verfahrensschritt werden als organische Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, bevorzugt solche der allgemeinen Formel



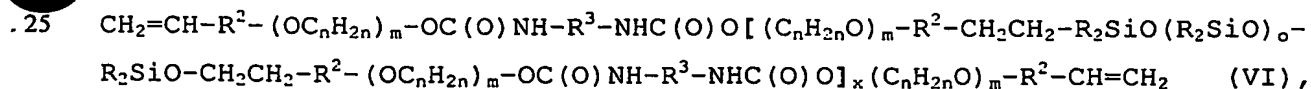
- wobei  $\text{R}^3$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,  
30 eingesetzt.

- Beispiele für organische Verbindungen (5) sind Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Tolylen-2,4-diisocyanat, Tolylen-2,6-diisocyanat, Phenylen-1,3-  
35 diisocyanat, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) und Dimethyldiisocyanat.

Organische Verbindungen (5) werden im zweiten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1,5 Mol, bevorzugt 0,5 bis 1,0 Mol Isocyanatgruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe im Zwischenprodukt  
5 (4) eingesetzt.

Für die Umsetzung im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise Kondensationskatalysatoren (6), wie Di-n-butylzinndilaurat, Zinn-II-octoat, Dibutylzinn-  
10 diacetat, Kaliumoctoat oder tert. Amine, wie Dimethylcyclohexylamin, Dimethylaminopropyldipropylamin, Pentamethyldipropylentriamin, N-Methylimidazol oder N-Ethylmorpholin, eingesetzt.

15 Ein bevorzugtes Siloxancopolymer wird erhalten, indem im ersten Verfahrensschritt ein  $\alpha,\omega$ -Dihydrogenpolydiorganosiloxan (1) im Überschuss mit einem Polyether (2) der Formel (IV) umgesetzt wird und im zweiten Verfahrensschritt das Zwischenprodukt (4), ein HO-Polyether-Polysiloxan-Polyether-OH, mit einem  
20 Diisocyanat (5) der Formel (V) umgesetzt wird, wobei Urethan-Gruppen in das Siloxancopolymer eingeführt werden. Auch freier Polyether aus dem 1. Schritt wird dabei durch Urethanbildung gebunden:

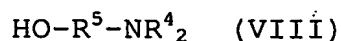
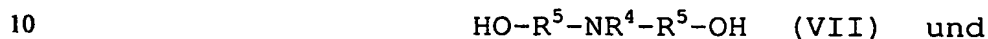
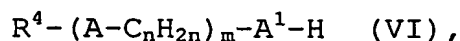


wobei R, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, n, m und o die oben dafür angegebene Bedeutung haben und

30 x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Die Urethangruppen in den erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymeren können als Donoren und Akzeptoren bei der  
35 Ausbildung von Wasserstoffbrücken wirken.

Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens können zusätzlich zu den organischen Verbindungen (5) noch weitere Verbindungen (7), die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiv sind, eingesetzt werden. Beispiele für weitere Verbindungen (7) sind solche ausgewählt aus der Gruppe der Formeln



wobei  $R^4$  ein Wasserstoffatom oder einen Rest R, der gegebenenfalls ein Stickstoffatom enthalten kann, bedeutet,  $R^5$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, und  $A^1$ , n und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

20 Beispiele für Verbindungen der Formel (VI) sind Methylpolyethylenoxid, Butylpolyethylenoxid, Methylpolyethylenoxid/polypropylenoxid und Methylpolypropylenoxid.

25 Beispiele für Verbindungen der Formel (VII) sind N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin, Dimethylaminopropyldipropanolamin, N-Dodecyldiethanolamin und N-Stearyldipropanolamin.

30 Beispiele für Verbindungen der Formel (VIII) sind N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylpropanolamin, N,N-Dimethylaminopropyl-methylethanolamin und Dimethyl-2-(2-aminoethoxy)ethanol.

Verbindungen der Formel (VII) und (VIII) bieten die Möglichkeit in dem Siloxancopolymer protonierbaren Stickstoff einzubauen.

Verbindungen der Formel (VI) werden im zweiten

- 5 Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (VII) werden im zweiten

- 10 Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol HO-Gruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (VIII) werden im zweiten

- 15 Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol HO-Gruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

Der zweite Verfahrensschritt wird vorzugsweise beim Druck der  
20 umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird der zweite Verfahrensschritt vorzugsweise bei einer Temperatur von 40°C bis 140°C, bevorzugt 60°C bis 100°C, durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere können leicht in Wasser ohne weitere Hilfsstoffe, wie Emulgatoren, dispergiert werden, sind damit selbstdispersgierend, und ergeben Emulsionen, insbesondere Microemulsionen.

30

Gegenstand der Erfindung sind daher Emulsionen, vorzugsweise Microemulsionen, enthaltend

- (A) erfindungsgemäße hydrophile Siloxancopolymere und  
(B) Wasser.

35

Die Emulsion enthält vorzugsweise 20 bis 60, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymere (A).

- 5 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Emulsionen, vorzugsweise Microemulsionen, durch Vermischen von  
(A) erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymeren mit  
(B) Wasser.

10

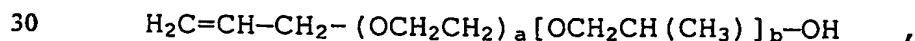
Technologien zur Herstellung von Siliconemulsionen sind bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung durch einfaches Verrühren der erfindungsgemäßen Siloxancopolymere mit Wasser und gegebenenfalls anschließendes Homogenisieren mit Rotor-  
15 Stator-Homogenisatoren, Kolloidmühlen oder Hochdruckhomogenisatoren.

Die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere oder deren Emulsionen können verwendet werden als hydrophile Weichmacher in der  
20 Textilindustrie, als hydrophile Weichspüler oder als hydrophil wirkende Additive bei der Herstellung und Ausrüstung von Fasern und Non-wovens.

Beispiel 1:

25

491 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogenpolydiorganosiloxans mit 0,055 Gew.-% Si-gebundenem Wasserstoff werden mit 1001 g eines Allyalkoholethoxylat/propyloxylats der Formel



mit einem Verhältnis  $a : b = 1,0$  und einer Jodzahl von 13,7 (als Jodzahl wird die Zahl bezeichnet, welche die bei der Addition an die aliphatische Mehrfachbindung verbrauchte

35 Jodmenge in Gramm pro 100 Gramm eingesetztes, zu untersuchendes

Material angibt) vermischt, die Mischung wird auf 100°C erwärmt und zur Mischung werden 0,28 g einer 2,7 Gew.-%igen (bezogen auf elementares Platin) Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes in einem  $\alpha,\omega$ -

- 5 Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPa's bei 25°C, eine Lösung des sogenannten Karstedt-Katalysators (dessen Herstellung in US 3,775,452 beschrieben ist), zudosiert. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich um ca. 6°C, worauf die gleiche Menge Katalysator nachdosiert wird. Das
- 10 Reaktionsgemisch wird daraufhin homogen. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei 100 bis 110°C wird eine Probe des Polyether-Polysiloxan-Zwischenproduktes abgekühlt, das eine Viskosität von 2 220 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C aufweist.

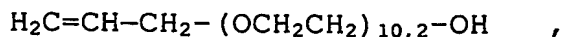
- 15 Bei 100°C werden nun 45,5 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat zudosiert und die Urethanbildung wird mit 100 mg Di-n-butylzinndilaurat katalysiert. Nach zwei Stunden bei 100°C wird das klare Reaktionsprodukt abgekühlt. Es besitzt eine Viskosität von ca. 100 000 mPa's bei 25°C.

- 20 40 g des hochviskosen Öls werden bei 50°C mit 60 g Wasser vermischt. Das Produkt ist leicht emulgierbar und bildet eine opaleszierende Microemulsion mit einem Urethangehalt von 0,14 mequ./g.

#### Beispiel 2:

960 g des  $\alpha,\omega$ -Dihydrogenpolydiorganosiloxans aus Beispiel 1 werden mit 536 g eines Polyethers der Formel

30



- gemischt und auf 100°C erwärmt. Dann werden 0,28 g der in Beispiel 1 beschriebenen Karstedt-Katalysatorlösung zugegeben,
- 35 worauf die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 19 °C ansteigt und ein klares Produkt entsteht. Nach einer Stunde bei 100 bis

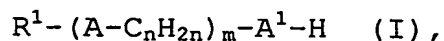
110°C wird vollständiger Umsatz des Si-gebundenen Wasserstoffs erreicht. Das Polyether-Polysiloxan-Zwischenprodukt hat eine Viskosität von 760 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C.

5 Es werden nun 63 g N-Methyldiethanolamin und 178 g Hexamethylendiisocyanat nacheinander zudosiert. Die Urethanbildung wird mit 100 mg Di-n-butylzinndilaurat katalysiert. Nach zwei Stunden bei 100°C wird abgekühlt und es werden bei 70°C 64 g Essigsäure zugegeben. Das klare,  
10 bräunliche Produkt besitzt eine Viskosität von 120 000 mPa's bei 25°C.

40 g des hochviskosen Öls werden bei 50°C mit 60 g Wasser vermischt. Unter leichtem Rühren bildet sich eine Microemulsion  
15 mit einem Urethangehalt von 0,39 mequ./g und einer Aminzahl von 0,12 (Aminzahl entspricht der Anzahl von ml 1N HCl, die zur Neutralisation von 1 g Substanz erforderlich ist).

## Patentansprüche

1. Hydrophile Siloxanopolymere herstellbar indem  
in einem ersten Schritt  
Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-  
gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei  
Si-gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit  
weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen  
(2) der allgemeinen Formel



wobei  $R^1$  einen einwertigen gegebenenfalls substituierten  
Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in  
einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,  
vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung  
aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt  
aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- ,  
-C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest  
bedeutet,

$A^1$  einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt  
aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei  $R'$  einen  
einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18

Kohlenstoffatomen bedeutet) bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und

m eine ganze positive Zahl ist,

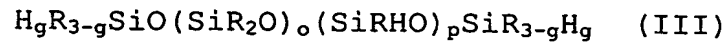
umgesetzt werden,

und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H- $A^1$ -Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte  
(4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül  
mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt  
werden.



2. Hydrophile Siloxancopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Organopolysiloxane (1) solche der allgemeinen Formel

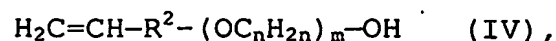


wobei R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,  
 g 0, 1 oder 2,  
 o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und  
 p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,  
 mit der Maßgabe, dass pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, vorliegt, eingesetzt werden.

3. Hydrophile Siloxancopolymere nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Organopolysiloxane (1)  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendiorganopolysiloxane sind.

4. Hydrophile Siloxancopolymere nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass A und A' in Formel (I) ein Sauerstoffatom -O- sind.

5. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (2) ein Polyether der allgemeinen Formel

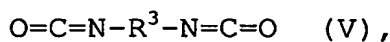


wobei  $R^2$  ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und  
n und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, ist.

5

6. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (5) ein Diisocyanat der allgemeinen Formel

10

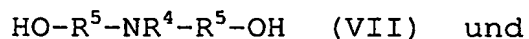
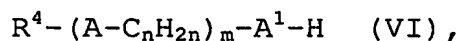


wobei  $R^3$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,  
ist.

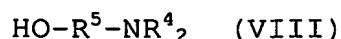
15

7. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Verfahrensschritt als weitere Verbindung (7) solche ausgewählt aus der Gruppe der Formeln

20



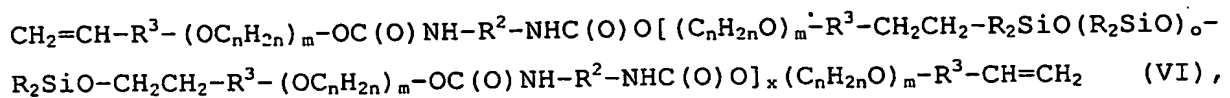
25



wobei  $R^4$  ein Wasserstoffatom oder einen Rest R, der gegebenenfalls ein Stickstoffatom enthalten kann, bedeutet,  
30  $R^5$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, und  
 $A^1$ , n und m die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben,  
mitverwendet werden.

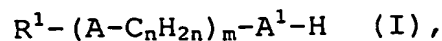
35

8. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es solche der allgemeinen Formel



wobei R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,  
 $\text{R}^2$  ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,  
 $\text{R}^3$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,  
n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und  
m eine ganze positive Zahl ist,  
o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und  
x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,  
sind.

9. Verfahren zur Herstellung der hydrophilen Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2) der allgemeinen Formel



wobei  $R^1$  einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können, vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- , -C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest bedeutet,

$A^1$  einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei  $R'$  einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet) bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und

m eine ganze positive Zahl ist,

umgesetzt werden,

und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H- $A^1$ -Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte

(4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül

mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden.

#### 10. Emulsionen enthaltend

(A) hydrophile Siloxanopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, und

(B) Wasser.

#### 11. Verfahren zur Herstellung der Emulsionen nach Anspruch 10 durch Vermischen von

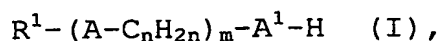
(A) hydrophilen Siloxanopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, mit

(B) Wasser.

## Hydrophile Siloxancopolymere und Verfahren zu deren Herstellung

### Zusammenfassung

5 Beschrieben werden neue hydrophile Siloxancopolymere  
herstellbar indem  
in einem ersten Schritt  
Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-  
gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-  
10 gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit  
weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2)  
der allgemeinen Formel



15

wobei  $R^1$  einen einwertigen gegebenenfalls substituierten  
Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer  
Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,  
vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung

20 aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus  
der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- ,  
-C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest bedeutet,

A<sup>1</sup> einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus  
25 der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei R' einen einwertigen  
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet)  
bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und

m eine ganze positive Zahl ist,

30 umgesetzt werden,

und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H-A<sup>1</sup>-Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte  
(4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül  
mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden.